#### PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number:

11078271 A

(43) Date of publication of application: 23 . 03 . 99

(51) Int. CI

B41N 1/14

B41C 1/10

B41M 5/00

G03F 7/00

G03F 7/11

(21) Application number: 09247033

(22) Date of filing: 11 . 09 . 97

(71) Applicant:

**FUJI PHOTO FILM CO LTD** 

(72) Inventor:

KATO EIICHI KASAI KIYOSUKE

# (54) PLANOGRAPHIC PRINTING ORIGINAL PLATE AND PRODUCTION OF PLANOGRAPHIC PRINTING PLATE

#### (57) Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a planograpahic printing original plate capable of being formed into a planographic printing plate capable of printing a large number of printed matters free from background staining and sharp in image quality by dry desensitizing treatment and a method for producing the planographic printing plate by using the original plate.

SOLUTION: A planographic printing original plate has a

layer containing at least anetase type titanium oxide particles and a binder resin on its water- resistant support and the contact angle of the surface of the layer with water is 20° or more and that of the surface of the layer with water after the irradiation with ultraviolet rays is 10° or less. A planographic printing plate is formed by forming a color image on the layer by using an ink jet recording system and irradiating the entire surface of this layer with ultraviolet rays and converting a non-image part to a hydrophilic surface

COPYRIGHT: (C)1999,JPO

## (19)日本国特許庁 (JP)

# (12) 公開特許公報(A)

# (11)特許出願公開番号

# 特開平11-78271

(43)公開日 平成11年(1999) 3月23日

(51) Int.Cl. <sup>6</sup>		識別記号	F I
B 4 1 N	1/14		B41N 1/14
B41C	1/10		B 4 1 C 1/10
B41M	5/00		B 4 1 M 5/00 Å
G03F	7/00	503	G03F 7/00 503
	7/11	503	7/11 5 0 3
			審査請求 未請求 請求項の数8 OL (全 17 E
(21)出願番号		特願平9-247033	(71) 出願人 000005201
			富士写真フイルム株式会社
(22)出顧日		平成9年(1997)9月11日	神奈川県南足柄市中沼210番地
			(72)発明者 加藤 栄一
			静岡県榛原郡吉田町川尻4000番地 富士
			真フイルム株式会社内
			(72)発明者 笠井 清資
			静岡県榛原郡吉田町川尻4000番地 富士
			真フイルム株式会社内
			(74)代理人 弁理士 萩野 平 (外3名)

# (54) 【発明の名称】 平版印刷原版及びそれを用いた平版印刷版の作成方法

## (57)【要約】

【課題】 乾式の不感脂化処理で、地汚れがなく鮮明な 画質の印刷物を多数枚印刷可能とする平版印刷版とする ことができる平版印刷原版と、該原版を用いた平版印刷 版の作成作成方法を提供する。

【解決手段】 耐水性支持体上に、アナターゼ型酸化チタン粒子及び結着樹脂を少なくとも含有する層を有し、該層の表面の水との接触角が20度以上でかつ紫外線光照射後の表面の水との接触角が10度以下であることを特徴とする平版印刷原版であり、該層上にインクジェット記録方式等を用いて着色画像を形成した後、該層全面に紫外線光照射し、非画像部を親水性表面の状態に変換してすることを特徴とする平版印刷版の作成方法。

#### 【特許請求の範囲】

【請求項1】 耐水性支持体上に、アナターゼ型酸化チ タン粒子及び結着樹脂を少なくとも含有する層を有し、 該層の表面の水との接触角が20度以上であり、かつ紫 外線光照射部分の照射後の表面の水との接触角が10度 以下であるととを特徴とする平版印刷原版。

【請求項2】 前記層表面の平滑性がベック平滑度で3 0 (秒/10cc)以上であることを特徴とする請求項1 記載の平版印刷原版。

【請求項3】 耐水性支持体が、少なくとも前記層直下 の部分の固有電気抵抗値が101°Ω・cm以下であること を特徴とする請求項1又は2記載の平版印刷原版。

【請求項4】 耐水性支持体上に、アナターゼ型酸化チ タン粒子及び結着樹脂を少なくとも含有する画像受理層 を有する平版印刷原版の画像受理層上に、インクジェッ ト記録方式を用いて着色画像を形成した後、この画像受 理層全面に紫外線光を照射して、非画像部を印刷インク を受容しない親水性表面の状態に変換して平版印刷版と することを特徴とする平版印刷版の作成方法。

【請求項5】 インクジェット記録方式を用いての画像 形成が、油性インクをノズルから液滴状に射出して画像 形成を行うものであることを特徴とする請求項4記載の 平版印刷版の作成方法。

【請求項6】 油性インクが、電気抵抗10°Ω・cm以 上、かつ誘電率3.5以下の非水溶媒中に、少なくとも 常温で固体かつ疎水性の樹脂粒子が分散され、かつ該樹 脂粒子が着色されているか又は更に着色粒子が分散され ていることを特徴とする請求項5記載の平版印刷版の作 成方法。

【請求項7】 油性インク中に分散されている粒子が、 正電荷又は負電荷に帯電されている粒子であり、かつ油 性インクは静電界を利用してノズルから吐出されること を特徴とする請求項5又は6記載の平版印刷版の作成方

【請求項8】 耐水性支持体が、少なくとも前記画像受 理層直下の部分の固有電気抵抗値が10<sup>10</sup>Ω·cm以下で あることを特徴とする請求項5~7のいずれかに記載の 平版印刷版の作成方法。

#### 【発明の詳細な説明】

#### [0001]

【発明の属する技術分野】本発明は、平版印刷原版及び それを用いた平版印刷版の作成方法に関し、更に詳しく は、地汚れのない鮮明な画像の印刷物を多数枚印刷可能 とする平版印刷原版及びそれを用いた平版印刷版の作成 に関する。

#### [0002]

【従来の技術】現在、軽印刷分野を中心にして使用され ている平版印刷用原版には、(1)耐水性支持体上に、 親水性の画像受理層を設けた直描型の原版、(2)耐水

設けた原版に直描製版した後、非画像部を、不感脂化処 理液で不感脂化処理して印刷版とするもの、(3)耐水 性支持体上に、光導電性酸化亜鉛を含む光導電層を設け た電子写真感材を原版とし、画像形成後に非画像部を、 不感脂化処理液により不感脂化処理して印刷版とするも の、(4)耐水性支持体上に、ハロゲン化銀乳剤層を設 けた銀塩写真型の原版等が挙げられる。

【0003】最近の事務機器の発達とOA化の発展に伴 い、印刷分野において、上記(1)の直描型平版印刷原 版に電子写真式プリンター、感熱転写プリンター、イン クジェットプリンター等の種々の方法で製版(即ち画像 形成)を行い印刷版とするための特定の処理をすること なく直接に印刷版を作成するオフセット平版印刷方式が 望まれている。特に、インクジェット記録は、低騒音で 高速印字が可能な記録方法であり、最近急速に普及しつ つある記録方法である。

【0004】このようなインクジェット記録方式として は、静電誘引力を利用してインクを吐出させる、いわゆ る電界制御方式、ビエゾ素子の振動圧力を利用してイン クを吐出させる、いわゆるドロップ・オン・デマンド方 式(圧力パルス方式)、さらには髙熱によって気泡を形 成し、成長させることによって生じる圧力を利用してイ ンクを吐出させる、いわゆるバブル(サーマル)ジェッ ト方式等の各種インクジェット記録方式が提案されてお り、これらの方式により高精度な画像を得ることができ

【0005】従来の直描型平版印刷用原版は、紙等の支 持体の両面に裏面層及び中間層を介して画像受理層とな る表面層が設けられていた。裏面層または中間層はPV Aや澱粉等の水溶性樹脂及び合成樹脂エマルジョン等の 水分散性樹脂と顔料で構成されている。画像受理層は、 無機顔料、水溶性樹脂及び耐水化剤で構成される。従 来、無機顔料としては、カオリン、クレー、タルク、炭 酸カルシウム、シリカ、酸化チタン、酸化亜鉛、硫酸バ リウム、アルミナなどが挙げられる。

【0006】水溶性樹脂としては、ポリビニルアルコー ル(PVA)、カルボキシPVAのような変性PVA、 澱粉及びその誘導体、カルボキシメチルセルローズ、ヒ ドロキシエチルセルロースのようなセルロース誘導体、

カゼイン、ゼラチン、ポリビニルピロリドン、酢酸ビニ ルークロトン酸共重合体、スチレンーマレイン酸共重合 体等の水溶性樹脂が挙げられている。

【0007】又、耐水化剤としてはグリオキザール、メ ラミンホルムアルデヒド樹脂、尿素ホルムアルデヒド樹 脂等のアミノブラストの初期縮合物、メチロール化ポリ アミド樹脂のような変性ポリアミド樹脂、ポリアミド・ ポリアミン・エピクロルヒドリン付加物、ポリアミドエ ピクロルヒドリン樹脂、変性ポリアミドポリイミド樹脂 等が挙げられている。その他、さらには、塩化アンモニ 性支持体上に、酸化亜鉛を含む画像受理層 (親油性)を 50 ウム、シランカップリング剤の架橋触媒等が併用できる

ことも知られている。

【0008】これら従来の直描型平版印刷用原版上に、インクジェット記録方式で画像形成を行なう場合に用いるインクジェット用インクとしては、主溶媒として水を用いる水性インクと、主溶媒として有機溶剤を用いる油性インクとが一般に用いられている。しかしながら、水性インクでは、版材上の画像に滲みを生じたり、乾燥が遅いために描画速度が低下するという問題があった。このような問題を軽減するために、分散媒を非水溶媒とした油性インクを用いる方法が特開昭54-117203 10号に開示されている。

【0009】しかし、この方法においても、実際の製版画質には滲みが見られ、更に印刷してみると滲みが生じ、また印刷枚数もせいぜい数百枚程度が限度であり不充分であった。またこのようなインクは、高解像度の製版画像を可能とする微少インク滴を吐出させるノズルの目詰まりを生じやすいという問題があった。一般に、インクジェット記録方式では、インクはフィルターを通してからノズルより吐出されるので、ノズルの目詰まりやフィルターの目詰まりを起こしたり、あるいはインクの20流動性等が経時的に変化する等、その他各種の要因によってインクの吐出異常を起こしやすい。

【0010】とのインクの吐出異常は、水性インク組成物のみならず、油性インク組成物にも起こる。とのようなインクの吐出異常を改良するための提案が種々なされており、例えば、油性インク組成物を用いた場合のインクの吐出異常を防止するために、電界制御方式のインクシェット記録方式については、特開昭49-50935号公報に記載されているように、インク組成物の粘度および比抵抗を制御する提案がなされ、また、特開昭53-29808号公報に記載されているように、インク組成物に使用する溶媒の比誘電率および比抵抗を制御する提案もなされている。

【0011】また、一般的なインクジェットプリンター用油性インクによるノズルの目詰まりを防止する試みとして、例えば、顔料粒子の分散安定性を向上させる方法(特開平4-25573号公報、同5-25413号公報、同5-65443号公報等)、インク組成物として、特定の化合物を含有させる方法(特開平3-79677号公報、同3-64377号公報、同4-202386号公報、同7-109431号公報等)等が提案されている。しかしながら、何れのものも平板印刷版の画像形成に用いた場合、印刷時の画像の強度不足で耐刷性を満足しうるものは得られていない。

【0012】又、酸化亜鉛を含有する画像受理層をもつ原版上に、インクジェット方式で画像形成後、不感脂化処理して非画像部を不感脂化して印刷とする方法は、得られる製版画質・印刷物の画質も良好で多数枚の印刷も可能である。しかしながら、印刷版作成において不感脂化処理液を用いること及び印刷時に湿し水として、不感 50

脂化処理液と同様の不感脂化成分を含有した液が必須であること等の湿式処理の複雑さが挙げられる。又、上記のような成分を含有する湿し水を用いることから、使用する印刷インクによっては、印刷インク中の成分と相互作用し、印刷物への汚れを生じる場合もあり、多様な印刷インクを用いたカラー印刷が行なえないという問題がある。

[0013]

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、地汚れがなく、画像の欠落・歪み等のない鮮明な画像の印刷物を多数枚印刷可能とする平版印刷版の作成方法を提供することである。本発明の他の目的は、乾式の不感脂化処理で、地汚れがなく鲜明な画質の印刷物を多数枚印刷可能とする平版印刷用原版を提供することである。この発明の他の目的は、繰り返し使用してもインクジェット記録が安定に行われ、耐刷性に優れた平版印刷版を作成可能なインクジェット式製版平版印刷版の作成方法を提供することである。本発明の他の目的は、地汚れがなく画像滲みのない鮮明な画像の印刷物を多数枚印刷可能とする油性インク利用の静電吐出型インクジェット式製版平版印刷版の作成方法を提供することである。

[0014]

【課題を解決するための手段】上記目的は、以下の (1)~(7)の構成により達成される。

- (1)耐水性支持体上に、アナターゼ型酸化チタン粒子 及び結着樹脂を少なくとも含有する層を有し、該層の表 面の水との接触角が20度以上であり、かつ紫外線光照 射後の表面の水との接触角が10度以下であることを特 徴とする平版印刷原版。
- 30 (2)前記層表面の平滑性がベック平滑度で30(秒/ 10cc)以上であることを特徴とする前記(1)記載の 平版印刷原版。
  - (3)耐水性支持体が、少なくとも前記層直下の部分の固有電気抵抗値が10<sup>10</sup>Ω・cm以下であることを特徴とする前記(1)又は(2)記載の平版印刷原版。
  - 【0015】(4) 耐水性支持体上に、アナターゼ型酸化チタン粒子及び結着樹脂を少なくとも含有する画像受理層を有する平版印刷原版の画像受理層上に、インクジェット記録方式を用いて着色画像を形成した後、この画像受理層全面に紫外線光を照射して、非画像部を印刷インクを受容しない親水性表面の状態に変換して平版印刷版とすることを特徴とする平版印刷版の作成方法。
  - (5) インクジェット記録方式を用いての画像形成が、油性インクをノズルから液滴状に射出して画像形成を行うものであることを特徴とする前記(4)記載の平版印刷版の作成方法。

【0016】(6)油性インクが、電気抵抗10°Ω・c 心以上、かつ誘電率3.5以下の非水溶媒中に、少なくとも常温で固体かつ疎水性の樹脂粒子が分散され、かつ該樹脂粒子が着色されているか又は更に着色粒子が分散

されていることを特徴とする前記(5)記載の平版印刷 版の作成方法。

(7)油性インク中に分散されている粒子が、正電荷又は負電荷に帯電されている粒子であり、かつ油性インクは静電界を利用してノズルから吐出されることを特徴とする前記(5)又は(6)記載の平版印刷版の作成方法。

(8) 耐水性支持体が、少なくとも前記画像受理層直下の部分の固有電気抵抗値が101°Ω・cm以下であることを特徴とする前記(5)~(7)のいずれかに記載の平 10版印刷版の作成方法。

# [0017]

【発明の実施の形態】以下に本発明の実施の形態について詳細に説明する。本発明は、平版印刷版用原版上に、インクジェット記録方式、電子写真記録方式、感熱転写記録方式等で着色画像を形成した後、紫外線光で全面露光し非画像部を親水性に変換して平版印刷版とすることを特徴とし、用いる平版印刷用原版は、画像強度に優れ、親水化処理後の非画像部の印刷インク汚れを生じないもので、得られた印刷版は鮮明な画像を多数枚印刷す 20 ることが可能である。

【0018】以下に本発明に供せられる平版印刷用原版 について説明する。本発明の耐水性支持体上に設けられ た画像受理層は、アナターゼ型酸化チタン及び結着樹脂 を主成分として含有する。表面のベック平滑度は、30 (秒/10cc)以上が好ましい。より好ましくは、60. ~2,000(秒/10cc)である。ここで、ベック平 滑度とは、ベック平滑度試験機により測定することがで きる。ベック平滑度試験機とは、高度に平滑に仕上げら れた中央に穴のある円形のガラス板上に、試験片を一定 30 圧力(1kg/cm²)で押しつけ、減圧下で一定量(10c c) の空気が、ガラス面と試験片との間を通過するのに 要する時間を測定するものである。また、この画像受理 層は、水との接触角が20度以上、好ましくは30度~ 100度であり、より好ましくは30度~80度であ る。この範囲に調整されることで、インクジェット記録 方式等で形成されたインク画像が画像受理層に充分に密 着され、印刷版として使用しても、印刷時に画像部の欠 落を生じることがなくなる。

【0019】更には、紫外線光照射で非画像部分が上記 40 の疎水性の表面状態が水との接触角で10度以下、好ましくは5度以下、更に好ましくは0度の親水性の表面状態に変化することを特徴とする。更には、非画像部を親水性とした印刷版を、長時間放置しても、その親水性の状態が充分に保持されることを特徴としている。

【0020】本発明に用いる酸化チタン粒子は、その結晶形がアナターゼ型であり紫外線光の照射で光励起し、粒子表面が水との接触角で5度以下に親水化されることを特徴とする。光照射で表面が親水性に変換させる現象の詳細は、例えば、渡辺俊也、セラミックス、31(N 50

o. 10)、837(1966)などに記載されている。アナターゼ型酸化チタン粒子の平均粒径は、5nm~500nmのものが好ましく、より好ましくは5~100nmであるある。この範囲において、紫外光照射による表面親水化が適切に行なわれる。アナターゼ型酸化チタン粒子は、その結晶中、少なくとも30重量%以上がアナターゼ型結晶構造であればよく、好ましくは50重量%以上である。

6

【0021】この粒子は、粉体としてあるいは、チタニアゾル分散液として、上市品として入手できる。例えば石原産業(株)、チタン工業(株)、境化学(株)、日本アエロシル(株)、日産化学工業(株)などが挙げられる。又、本発明に供されるアナターゼ型酸化チタン粒子は、他の金属元素又はその酸化物を含有してもよい。含有とは、粒子の表面及び/又は内部に被覆したり担持したり、あるいはドープしたりすることを含める。

【0022】含有される金属元素としては、例えば、Si、Mg、V、Mn、Fe、Sn、Ni、Mo、Ru、Rh、Re、Os、Cr、Sb、In、Ir、Ta、Nb、Cs、Pd、Pt、Au等が挙げられる。具体的には、特開平7-228738号、同7-187677号、同8-81223号、同8-257399号、同8-283022号、同9-25123号、同9-71437号、同9-70532号などに記載されている。本発明に用いるアナターゼ型酸化チタン含有量は、90重量%以上であり、好ましくは95重量%以上である。

【0023】本発明の画像受理層に供される結着樹脂と しては、従来の結着樹脂として知られている全てのもの が利用できる。代表的なものは塩化ビニルー酢酸ビニル 共重合体、スチレン-ブタジエン共重合体、スチレン-メタクリレート共重合体、メタクリレート共重合体、ア クリレート共重合体、酢酸ビニル共重合体、ポリビニル ブチラール、アルキド樹脂、シリコーン樹脂、エポキシ 樹脂、エポキシエステル樹脂、ポリエステル樹脂等、又 水溶性高分子化合物としてポリビニルアルコール、変性 ポリビニルアルコール、澱粉、酸化澱粉、カルボキシメ チルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、カゼイ ン、ゼラチン、アクリル酸共重合体、メタクリル酸性共 重合体、ビニルピロドリン共重合体、ポリビニルエーテ ルー無水マレイン酸共重合体、ポリアミド、ポリアクリ ルアミド等が挙げられる。これらの樹脂は単独で用いて もよいし2種類以上を併用してもよい。

【0024】本発明の画像受理層に供される結着樹脂の分子量は、好ましくは $10^3 \sim 10^5$ 、より好ましくは $5 \times 10^3 \sim 5 \times 10^5$ である。また、この樹脂のガラス転移点は好ましくは $-10 \sim 120 \sim$  より好ましくは $0 \sim 90 \sim$  である。本発明の画像受理層には、上記した成分と共に、他の構成成分を含有してもよい。他の成分として、本発明のアナターゼ型酸化チタン粒子以外の無機顔料粒子を含有してもよい。例えば、シリカ、アル

ミナ、カオリン、クレー、酸化亜鉛、炭酸カルシウム、 炭酸バリウム、硫酸カルシウム、硫酸バリウム、炭酸マ グネシウム、アナターゼ型結晶以外の酸化チタン等が挙 げられる。これら他の無機顔料は、本発明のアナターゼ 型酸化チタン粒子に対して、40重量部を超えない範囲 で9いる。好ましくは、30重量部以内である。

【0025】画像受理層中の顔料/結着樹脂の割合は、 一般に顔料100重量部に対して、結着樹脂が8~25 重量部の割合であり、好ましくは10~22重量部の割 合である。この範囲において、本発明の効果が有効に発 10 現すると共に印刷時における膜強度の保持あるいは不感 脂化処理時の高い親水性の維持がなされる。その他、画 像受理層には、膜強度をより向上させるために架橋剤を 添加してもよい。特に、結着樹脂として、水溶性樹脂を 用いる場合には、架橋剤を併用して膜を硬化し、耐水性 を向上させることが好ましい。架橋剤としては、通常架 橋剤として用いられる化合物を挙げることができる。具 体的には、山下晋三、金子東助編「架橋剤ハンドブッ ク」大成社刊(1981年)、高分子学会編「高分子デ ータハンドブック、基礎編」培風館 (1986年) 等に 20 記載されている化合物を用いることができる。

【0026】例えば、塩化アンモニウム、金属イオン、 有機過酸化物、有機シラン系化合物 (例えば、ビニルト リメトキシシラン、ビニルトリブトキシシラン、アーグ リシドキシプロピルトリメトキシンラン、ャーメルカプ トプロピルトリエトキシシラン、ケーアミノプロピルト リエトキシシラン等のシランカップリング剤等)、ポリ イソシアナート系化合物(例えば、トルイレンジイソシ アナート、ジフェニルメタンジイソシアナート、トリフ ェニルメタントリイソシアナート、ポリメチレンポリフ ェニルイソシアナート、ヘキサメチレンジイソシアナー ト、イソホロンジイソシアナート、高分子ポリイソシア ナート等)、ポリオール系化合物(例えば、1,4-ブ タンジオール、ポリオキシプロピレングリコール、ポリ オキシエチレングリコール、1,1,1-トリメチロー ルプロバン等)、ポリアミン系化合物(例えば、エチレ ンジアミン、ァーヒドロキシプロピル化エチレンジアミ ン、フェニレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、N -アミノエチルピペラジン、変性脂肪族ポリアミン類 等)、チタネートカップリング系化合物(例えばテトラ 40 ブトキシチタネート、テトラクロロエポキシチタネー ト、イソプロビルトリステアロイルチタネート等)、アー ルミニウムカップリング系化合物(例えばアルミニウム ブチレート、アルミニウムアセチルアセテート、アルミ ニウムオキシドオクテート、アルミニウムトリス(アセ チルアセテート)等)、ポリエポキシ基含有化合物及び エポキシ樹脂(例えば、垣内弘編著「新エポキシ樹脂」 昭晃堂(1985年刊)、橋本邦之編著「エポキシ樹 脂」日刊工業新聞社(1969年刊)等に記載された化 合物類)、メラミン樹脂(例えば、三輪一郎、松永英夫 50 もよい。例えば接着性の調整のために、ロジン、石油樹

編著「ユリア・メラミン樹脂」日刊工業新聞社(196 9年刊)等に記載された化合物類)、ポリ(メタ)クリ レート系化合物(例えば、大河原信、三枝武夫、東村敏 延編「オリゴマー」講談社(1976年刊)、大森英三 「機能性アクリル系樹脂」テクノシステム(1985年 刊)等に記載された化合物類)が挙げられる。

【0027】本発明では、画像受理層中での架橋反応を 促進させるために、必要に応じて反応促進剤を添加して もよい。架橋反応が官能基間の化学結合を形成する反応 様式の場合には、例えば有機酸類(酢酸、プロピオン 酸、酪酸、ベンゼンスルホン酸、p-トルエンスルホン 酸等)、フェノール類(フェノール、クロロフェノー ル、ニトロフェノール、シアノフェノール、プロモフェ ノール、ナフトール、ジクロロフェノール等)、有機金 属化合物(アセチルアセトナートジルコニウム塩、アセ チルアセトンジルコニウム塩、アセチルアセトコバルト 塩、ジラウリン酸ジブトキシスズ等)、ジチオカルバミ ン酸化合物(ジエチルジチオカルバミン酸塩等)、チノ ウラムジスルフィド化合物(テトラメチルチノウラムジ スルフィド等)、カルボン酸無水物(無水フタル酸、無 水マレイン酸、無水コハク酸、ブチルコハク酸無水物、 3, 3′, 4、4′-テトラカルボン酸ベンゾフェノン ジ無水物、トリメリット酸無水物等) 等が挙げられる。 架橋反応が重合性反応様式の場合には、重合開始剤(過 酸化物、アゾビス系化合物等が挙げられる。

【0028】結着樹脂は、画像受理層組成物を塗布した 後、熱硬化されることが好ましい。熱硬化を行なうため には、例えば、乾燥条件を従来の受理層作製時の乾燥条 件より厳しくする。例えば、乾燥条件を髙温度及び/又 は長時間とするか、あるいは塗布溶剤の乾燥後、更に加 熱処理することが好ましい。例えば60℃~150℃で 5~120分間処理する。上述の反応促進剤を併用する と、より穏やかな条件で処理することができる。さらに は、特開平4-201387号公報、同4-22319 6号公報、同4-319491号公報、同5-5807 1号公報、同4-353495号公報、同5-1195 45号公報等に記載の特定の官能基を含有する樹脂粒子 を含有させてもよい。

【0029】これら無機顔料あるいは樹脂粒子が、上記 の使用範囲の中で用いられることでインクジェット記録 方式でのインクの画像形成時におけるインク画像の滲み が抑制され、かつ紫外線光照射による非画像部の不感脂 化(親水性)後の印刷版が印刷物の地汚れが抑制され、 又、画像部が画像受理層と充分に密着し、印刷枚数が多 くなっても画像の欠損を生じることなく充分な耐刷性を 得ることができる。また、製版印刷版の画像部層の膜強 度も向上することで好ましい。

【0030】画像受理層には、接着性、成膜性、膜強度 等種々の特性を向上させるために、他の添加剤を用いて

脂、シリコーンオイル等、支持体の濡れ性の改良や溶融 粘度を低下させる可塑剤および軟化剤としてボリブテ ン、DOP、DBP、低分子スチレン樹脂、低分子ポリ エチレンワックス、マイクロクリスタリンワックス、パ ラフィンワックス等を、印刷版の地汚れに影響しない範 囲で加えることができる。画像受理層の膜厚は、好まし くは0.1~10μm、より好ましくは0.5~5μm の範囲である。この範囲において、印刷物の地汚れのな い多数枚の印刷が可能となる。

【0031】耐水性支持体としては、アルミニウム板、 亜鉛板、 銅ーアルミニウム板、 銅ーステンレス板、 クロムー銅板等のバイメタル板、 クロムー銅ーステンレス板等の トライメタル板で、その厚さが 0・1~3 mm、特に 0・1~1 mmのものが挙げられる。また、 厚みが 8 0 μ m~200 μ mの耐水性処理を施した紙、 プラスチックフィルムあるいは金属箔をラミネートした紙またはプラスチックフィルム等が挙げられる。 本発明に供せられる支持体は、 画像受理層に隣接する側の表面の平滑性が、 ベック平滑度で 300(秒/10cc) 以上、 好ましくは 900~3000(秒/10cc) に調整されていることが好ましく、 より好ましくは 100~3000(秒/10cc) であることが好ましい。

【0032】支持体の画像受理層に隣接する側の表面の平滑性をベック平滑度で300(秒/10cc)以上に規制することによって、画像再現性及び耐刷性をさらに向上させることができる。このような向上効果は、画像受理層表面の平滑性が同じであっても得られるものであり、支持体表面の平滑性が増すことで画像部と画像受理層との密着性が向上したためと考えられる。ここで、ベ30ック平滑度とは、前述と同様に、ベック平滑度試験機により測定することができる。ベック平滑度試験機とは、高度に平滑に仕上げられた中央に穴のある円形のガラス板上に、試験片を一定圧力(1kq/cm²)で押しつけ、減圧下で一定量(10cc)の空気が、ガラス面と試験片との間を通過するのに要する時間を測定するものである。【0033】このように規制された耐水性支持体の高平滑な表面とは、画像受理層が直接塗布される面のことをいい、例えば、支持体上に後述するアンダー層、オーバ

滑な表面とは、画像受理層が直接塗布される面のことをいい、例えば、支持体上に後述するアンダー層、オーバーコート層を設ける場合には、そのアンダー層、オーバーコート層の表面のことをいう。これにより支持体の表面の凹凸を受けることなく上記のように表面状態が調整された画像受理層が充分に保持され、より一層の画質向上が可能となる。上記平滑度の範囲に設定する方法としては、種々従来公知の方法を用いることができる。具体的には、基体表面を樹脂により、溶融接着する方法、高平滑の熱ローラーによるカレンダー強化法等の方法により、支持体の表面のベック平滑度を調整する方法等を挙げることができる。

【0034】更に本発明は、耐水性支持体上に設けられ 50

た画像受理層に、静電界を利用して、油性インクを吐出する静電吐出型インクジェット法で画像を形成するために用いられる平版印刷用原版としても好ましく用いることができ、得られた平版印刷版は、鮮明な画像を多数枚印刷することが可能である。上記耐水性支持体は、導電性を有するものであることが好ましく、少なくともその画像受理層の直下の部分が10<sup>10</sup> Ω・cm以下の固有電気抵抗値を有するものであることが好ましく、該耐水性支持体全体が10<sup>10</sup> Ω・cm以下であることがより好ましい。上記の固有電気抵抗値は、さら好ましくは、10<sup>1</sup> Ω・cm以下であり、その値は、限りなく案であってもよ

10

Q・cm以下であり、その値は、限りなく零であってもよい。
【0035】支持体の画像受理層の直下の部分に上記のような遵係性を持たせるには、紙、フィルム等の基体を

ような導電性を持たせるには、紙、フィルム等の基体上に、カーボンブラック等の導電性フィラーと結着剤からなる層を塗布したり、金属箔を貼り付けたり、金属を蒸着したりする方法があげられる。一方、支持体全体が導電性を有するものとしては、塩化ナトリウムなどを含浸させた導電性紙、カーボンブラック等の導電性フィラーを混入させたプラスチックフィルム、アルミニウムなどの金属板等があげられる。

【0036】導電性が上記の範囲であれば、帯電したインク滴が画像受理層上に付着した際に該インク滴の電荷が速やかに接地面を通して消失するために、乱れを生じない鮮明な画像が形成される。なお、固有電気抵抗値(体積固有電気抵抗値または比電気抵抗値とも呼ばれる)の測定はJIS K-6911に基づきガード電極を設けた3端子法で行った。

【0037】さらに、本発明に供せられる導電性を有する耐水性支持体について説明する。はじめに、支持体全体が導電性を有するものについて説明する。例えば基体に塩化ナトリウムなどを含浸させた導電性原紙を用い、その画面に耐水性を有する導電性層を設けることにより得られる。本発明において、基体として用いられる原紙としては、例えば木材パルブ紙、合成パルブ紙、木材パルブ紙と合成パルブ紙の混抄紙をそのまま用いることができる。また、原紙の厚さとしては80 $\mu$ m~200 $\mu$ mが好ましい。

【0038】次に導電層の形成について説明する。導電性層の形成は、導電性フィラーと結着剤を含む層を上記導電性紙の両面に塗布することにより達成される。塗布される導電性層の厚さは、 $5\mu m \sim 20\mu m$ が好ましい。導電性フィラーとしては、粒子状のカーボンブラック、グラファイト、例えば銀、銅、ニッケルなどの金属粉、酸化スズ粉末、フレーク状のアルミまたはニッケル、繊維状の炭素、真鍮、アルミ、鋼、ステンレスなどがあげられる。

【0039】一方、結着剤として使用される樹脂としては、各種の樹脂が適宜選択して用いられる。具体的には、 登録が開発した。 では、 倒るができない。 なおは、 ない

50 は、疎水性樹脂としては、例えばアクリル系樹脂、塩化

ビニル系樹脂、スチレン系樹脂、スチレンーブタジエン 系樹脂、スチレンーアクリル系樹脂、ウレタン系樹脂、 塩化ビニリデン系樹脂、酢酸ビニル系樹脂等が拳げら れ、親水性樹脂としては例えばポリビニルアルコール系 樹脂、セルロール系誘導体、でんぷんおよびその誘導 体、ポリアクリルアミド系樹脂、スチレン無水マレイン 酸系共重合体等が挙げられる。

【0040】導電性層を形成する他の方法として、導電 性の薄膜をラミネートすることがあげられる。導電性薄 膜としては、例えば金属箔、導電性プラスチックフィル 10 ムなどを用いることができる。さらに具体的には、金属 箔ラミネート材としてアルミ箔、導電性プラスチックフェ ィルムのラミネート材としては、カーボンブラックを混 入したポリエチレン樹脂などがあげられる。アルミ箔と しては、硬質および軟質のどちらでも良く、厚みは5<sub>年</sub> m~20 μmが好ましい。

【0041】カーボンブラックを浸入したポリエチレン 樹脂のラミネートは押し出しラミネート法が好ましい。 押し出しラミネート法とは、ポリオレフィンを熱溶融 し、これをフィルムにしてから直ちに原紙に圧着後、冷 20 却してラミネートする方法であり、種々の装置が知られ ている。ラミネート層の厚みは、10μm~30μmが 好ましい。支持体全体が導電性を有するものとして、基 体として導電性を有するプラスチックフィルムや金属板 を用いる場合は、耐水性が満たされていればそのままで 使用できる。

【0042】導電性を有するプラスチックフィルムとし ては、例えば炭素繊維やカーボンブラック等の導電性フ ィラーを混入させたポリプロピレン、ポリエステルフィ ルムなどが、また金属板としては、アルミニウムなどが 30 使用できる。基体の厚みは80μm~200μmが好ま しい。80μm未満では印刷版としての強度が不足し、 200μを超えると描画装置内での搬送性などのハンド リング性が低下する。

【0043】次に、導電性を有する層を設ける構成につ いて説明する。耐水性基体として、厚みが80μ~20 0μの耐水性処理を施した紙、プラスチックフィルムあ るいは金属箔をラミネートした紙またはプラスチックフ ィルム等を用いることができる。該基体上に導電性層を 形成する方法としては、上記の支持体全体が導電性を有 40 する場合で述べた方法が使用できる。すなわち該基体の 一つの面に導電性フィラーと結着剤を含む層を厚さ5 μ m~20μmで塗布する。または金属箔、あるいは導電 性を有するプラスチックフィルムをラミネートすること により得られる。

【0044】上記以外の方法としては、例えばプラスチ ックフィルムにアルミ、スズ、パラジウム、金などの金 属蒸着膜を設けても良い。以上のようにして固有電気抵 抗値が10<sup>10</sup>Ω·cm以下の導電性を有する耐水性支持体 を得ることができる。また、本発明では上記のように画 50 ガラス転移点が−5℃~110℃もしくは軟化点33℃

像受理層とは反対の支持体面にカール防止を目的として バックコート層(裏面層)を設けることができるが、バ ックコート層は、その平滑度が150~700(秒/1 0cc) の範囲であることが好ましい。

12

【0045】これにより、印刷版をオフセット印刷機に 給版する場合に、ズレやスベリを生じることなく印刷版 が正確に印刷機にセツトされる。以上の様な平版印刷用 原版上に、インクジェット記録方式で画像形成を行な い、製版版とする。インクジェット記録方法としては、 従来公知の記録方式のいずれでもよいが、インク画像の 乾燥・定着性、インクのつまり難さ等から油性インクが 好ましく且つ画像滲みを生じ難い静電吐出型インクジェ ット方式が好ましい方式として挙げられる。

【0046】次に、油性インクを用いた静電吐出型イン クジェット式製版の方法について説明する。本発明に用 いられる油性インクは、好ましくは電気抵抗10°Ω·c m以上かつ誘電率3.5以下の非水溶媒を分散媒とし、 少なくとも常温(15℃~35℃)で固体かつ疎水性の 樹脂粒子が分散されたものである。このような分散媒を 用いるととによって、油性インクの電気抵抗が適正に制 御されて電界によるインクの吐出が適正となり画質が向 上する。また、上記のような樹脂を用いることによって 画像受理層との親和性が増し、良好な画質が得られると ともに耐刷性が向上する。

【0047】本発明に用いる電気抵抗10°Ω・cm以 上、かつ誘電率3.5以下の非水溶媒として好ましくは 直鎖状もしくは分岐状の脂肪族炭化水素、脂環式炭化木 素、または芳香族炭化水素、およびこれらの炭化水素の ハロゲン置換体がある。例えばオクタン、イソオクタ ン、デカン、イソデカン、デカリン、ノナン、ドデカ ン、イソドデカン、シクロヘキサン、シクロオクタン、 シクロデカン、ベンゼン、トルエン、キシレン、メシチ レン、アイソパーE、アイソパーG、アイソパーH、ア イソバーL(アイソバー;エクソン社の商品名)、シェ ルゾール70、シェルゾール71(シェルゾール;シェ ルオイル社の商品名)、アムスコOMS、アムスコ46 0溶剤(アムスコ:スピリッツ社の商品名)等を単独あ るいは混合して用いる。なお、このような非水溶媒の電 気抵抗の上限値は1016Ω・cm程度であり、誘電率の下 限値は1.8程度である。

【0048】用いる非水溶媒の電気抵抗を上記範囲とす るのは、電気抵抗が低くなると、インクの電気抵抗が適 正にならず、電界によるインクの吐出が悪くなるからで あり、誘電率を上記範囲とするのは、誘電率が高くなる とインク中で電界が緩和されやすくなり、これによりイ ンクの吐出が悪くなりやすくなるからである。

【0049】上記の非水溶媒中に、分散される樹脂粒子 としては、35℃以下の温度で固体で非水溶媒との親和 性のよい疎水性の樹脂の粒子であればよいが、更にその ~140℃の樹脂(P)が好ましく、より好ましくはガラス転移点10℃~100℃もしくは軟化点38℃~120℃であり、さらに好ましくはガラス転移点15℃~80℃、もしくは軟化点38℃~100℃である。

【0050】このようなガラス転移点もしくは軟化点の樹脂を用いることによって、印刷原版の画像受理層表面と樹脂粒子との親和性が増し、また印刷原版上での樹脂粒子同士の結合が強くなくなるので、画像部と画像受理層との密着性が向上し、耐刷性が向上する。これに対し、ガラス転移点もしくは軟化点が低くなっても高くな 10っても画像受理層表面と樹脂粒子の親和性が低下したり、樹脂粒子同士の結合が弱くなってしまう。樹脂(P)の重量平均分子量Mwは、1×10³~1×10°であり、好ましくは5×10°~8×10°、より好ましくは1×10°~5×10°である。

【0051】このような樹脂(P)として具体的には、 オレフィン重合体および共重合体(例えばポリエチレ ン、ポリプロピレン、ポリイソブチレン、エチレン一酢 酸ビニル共重合体、エチレン-アクリレート共重合体、 エチレンーメタクリレート共重合体、エチレンーメタク リル酸共重合体等)、塩化ビニル共重合体(例えば、ボ リ塩化ビニル、塩化ビニルー酢酸ビニル共重合体)、塩 化ビニリデン共重合体、アルカン酸ビニル重合体および 共重合体、アルカン酸アリル重合体および共重合体、ス チレンおよびその誘導体の重合体ならびに共重合体(例 えばブタジエンースチレン共重合体、イソプレンースチ レン共重合体、スチレンーメタクリレート共重合体、ス チレン-アクリレート共重合体等)、アクリロニトリル 共重合体、メタクリロニトリル共重合体、アルキルビニ ルエーテル共重合体、アクリル酸エステル重合体および 30 共重合体、メタクリル酸エステル重合体および共重合 体、イタコン酸ジエステル重合体および共重合体、無水 マレイン酸共重合体、アクリルアミド共重合体、メタク リルアミド共重合体、フェノール樹脂、アルキド樹脂、 ポリカーボネート樹脂、ケトン樹脂、ポリエステル樹 脂、シリコン樹脂、アミド樹脂、水酸基およびカルボキ シル基変性ポリエスエテル樹脂、ブチラール樹脂、ポリ ビニルアセタール樹脂、ウレタン樹脂、ロジン系樹脂、 水素添加ロジン樹脂、石油樹脂、水素添加石油樹脂、マ レイン酸樹脂、テルペン樹脂、水素添加テルペン樹脂、 クロマンーインデン樹脂、環化ゴムーメタクリル酸エス テル共重合体、環化ゴム-アクリル酸エステル共重合 体、窒素原子を含有しない複素環を含有する共重合体 (複素環として例えば、フラン環、テトラヒドロフラン 環、チオフエン環、ジオキサン環、ジオキソフラン環、 ラクトン環、ベンゾフラン環、ベンソチオフェン環、 1,3-ジオキセタン環等)、エポキシ樹脂等が挙げら

【0052】本発明の油性インクにおける分散された樹脂粒子の含有量は、インク全体の0.5~20wt%と 50

することが好ましい。含有量が少なくなるとインクと印刷原版の画像受理層との親和性が得られ難くなって良好な画像が得られなくなったり、耐刷性が低下したりするなどの問題が生じやすくなり、一方、含有量が多くなると均一な分散液が得られ難くなったり、吐出ヘッドでのインクの目詰まりが生じやすく、安定なインク吐出が得られ難いなどの問題がある。

【0053】本発明に供される油性インク中には、前記の分散樹脂粒子とともに、製版後の非画像部の光照射による親水性化時に光不透明化とするために着色成分として色材を含有させることが好ましい。色材としては、従来から油性インク組成物あるいは静電写真用液体現像剤に用いられている顔料および染料であればどれでも使用可能である。

【0054】顔料としては、無機顔料、有機顔料を問わず、印刷の技術分野で一般に用いられているものを使用することができる。具体的には、例えば、カーボンブラック、カドミウムレッド、モリブデンレッド、クロムイエロー、カドミウムイエロー、チタンイエロー、酸化クロム、ビリジアン、チタンコバルトグリーン、ウルトラマリンブルー、ブルシアンブルー、コバルトブルー、アソ系顔料、フタロシアニン系顔料、キナクリドン系顔料、イソインドリノン系顔料、ジオキサジン系顔料、スレン系顔料、ベリレン系顔料、ベリノン系顔料、チオインジゴ系顔料、キノフタロン系顔料、金属錯体顔料、等の従来公知の顔料を特に限定することなく用いることができる。

【0055】染料としては、アゾ染料、金属錯塩染料、ナフトール染料、アントラキノン染料、インジゴ染料、カーボニウム染料、キノンイミン染料、キサンテン染料、シアニン染料、キノリン染料、ニトロ染料、ニトロソ染料、ベンゾキノン染料、ナフトキノン染料、ラロシアニン染料、毎の油溶性染料が好ましい。これらの顔料および染料は、単独で用いてもよいし、適宜組み合わせて使用することも可能であるが、インク全体に対して0.01~5重量%の範囲で含有されることが望ましい。

【0056】 これらの色材は、分散樹脂粒子とは別に色材自身を分散粒子として非水溶媒中に分散させてもよいし、分散樹脂粒子中に含有させてもよい。含有させる場合、顔料などは分散樹脂粒子の樹脂材料で被覆して樹脂被覆粒子とする方法などが一般的であり、染料などは分散樹脂粒子の表面部を着色して着色粒子とする方法などが一般的である。本発明の非水溶媒中に、分散された樹脂粒子、更には着色粒子等を含めて、これらの粒子の平均粒径は0.10 $\mu$ m~1 $\mu$ mが好ましい。より好ましくは0.15 $\mu$ m~0.8 $\mu$ mである。この粒径はCAPA-500(堀場製作所(株)製商品名)により求めたものである。

【0057】本発明に用いられる非水系分散樹脂粒子

は、従来公知の機械的粉砕方法または重合造粒方法によ って製造することができる。機械的粉砕方法としては必 要に応じて、樹脂粒子とする材料を混合し、溶融、混練 を経て従来公知の粉砕機で直接粉砕して、微粒子とし、 分散ポリマーを併用して、更に湿式分散機(例えばボー ルミル、ペイントシェーカー、ケディミル、ダイノミル・ 等)で分散する方法、樹脂粒子成分となる材料と、分散 補助ポリマー (または被覆ポリマー)を予め混練して混 練物とした後粉砕し、次に分散ポリマーを共存させて分 散する方法等が挙げられる。具体的には、塗料または静 10 電写真用液体現像剤の製造方法を利用することができ、 これらについては、 例えば、 植木憲二監訳「 塗料の流動 と顔料分散」共立出版(1971年)、「ソロモン、塗 料の科学」、「Paint and SurfaceCoating and Theory and Practice」、原崎勇次「コーティング工学」朝倉書 店(1971年)、原崎勇次「コーティングの基礎科 学」槙書店(1977年)等の成書に記載されている。 【0058】また、重合造粒法としては、従来公知の非 水系分散重合方法が挙げられ、具体的には、室井宗一監 修「超微粒子ポリマーの最新技術」第2章、CMC出板 20 (1991年)、中村孝一編「最近の電子写真現像シス テムとトナー材料の開発・実用化」第3章、(日本科学 情報(株) 1985年刊)、K.B.J.Barrett「Dispersio n Polymerization in Organic Media J John Wiley (1976年)等の成書に記載されている。

【0059】通常、分散粒子を非水溶媒中で分散安定化するために、分散ボリマー(PS)を併用する。分散ボリマー(PS)は非水溶媒に可溶性の繰り返し単位を主成分として含有し、かつ平均分子量が、重量平均分子量Mwで $1\times10^3\sim1\times10^6$ が好ましく、より好ましくは $5\times10^3\sim5\times10^5$ の範囲である。本発明に供される分散ボリマー(PS)の好ましい可溶性の繰り返し単位として、下記一般式(I)で示される重合成分が挙げられる。

[0060] [化1]

$$\begin{array}{ccc}
 & a_1 & a_2 \\
 & & | & | \\
 & & | & | \\
 & & | & | \\
 & & | & | \\
 & & | & | \\
 & & | & | \\
 & & | & | & | \\
 & & | & | & | \\
 & & | & | & | \\
 & & | & | & | & | \\
 & & | & | & | & | & | \\
 & & | & | & | & | & | \\
 & & | & | & | & | & | & | \\
 & & | & | & | & | & | & | & | \\
 & & | & | & | & | & | & | & | \\
 & & | & | & | & | & | & | & | \\
 & & | & | & | & | & | & | & | & | \\
 & | & | & | & | & | & | & | & | & | \\
 & | & | & | & | & | & | & | & | & | \\
 & | & | & | & | & | & | & | & | & | \\
 & | & | & | & | & | & | & | & | \\
 & | & | & | & | & | & | & | & | & | \\
 & | & | & | & | & | & | & | & | & | \\
 & | & | & | & | & | & | & | & | & | \\
 & | & | & | & | & | & | & | & | \\
 & | & | & | & | & | & | & | & | \\
 & | & | & | & | & | & | & | & | \\
 & | & | & | & | & | & | & | & | \\
 & | & | & | & | & | & | & | & | \\
 & | & | & | & | & | & | & | & | \\
 & | & | & | & | & | & | & | & | \\
 & | & | & | & | & | & | & | & | \\
 & | & | & | & | & | & | & | & | \\
 & | & | & | & | & | & | & | & | \\
 & | & | & | & | & | & | & | & | \\
 & | & | & | & | & | & | & | & | \\
 & | & | & | & | & | & | & | & | \\
 & | & | & | & | & | & | & | & | \\
 & | & | & | & | & | & | & | \\
 & | & | & | & | & | & | & | \\
 & | & | & | & | & | & | & | \\
 & | & | & | & | & | & | & | \\
 & | & | & | & | & | & | & | \\
 & | & | & | & | & | & | & | \\
 & | & | & | & | & | & | & | \\
 & | & | & | & | & | & | & | \\
 & | & | & | & | & | & | & | \\
 & | & | & | & | & | & | & | \\
 & | & | & | & | & | & | & | \\
 & | & | & | & | & | & | & | \\
 & | & | & | & | & | & | & | \\
 & | & | & | & | & | & | & | & | \\
 & | & | & | & | & | & | & | \\
 & | & | & | & | & | & | & | & | \\
 & | & | & | & | & | & | & | & | \\
 & | & | & | & | & | & | & | & | \\
 & | & | & | & | & | & | & | & | \\
 & | & | & | & | & | & | & | & | \\
 & | & | & | & | & | & | & | & | \\
 & | & | & | & | & | & | & | & | \\
 & | & | & | & | & | & | & | & | \\
 & | & | & | & | & | & | & | & | \\
 & | & | & | & | & | & | & | & | \\
 & | & | & | & | & | & | & | \\
 & | & | & | & | & | & | & | & | \\
 & | & | & |$$

【0061】一般式(I)において、X,は-COO -、-OCO-または-O-を表す。R,は、炭素数10~32のアルキル基またはアルケニル基を表し、好ましくは炭素数10~22のアルキル基またはアルケニル基を表し、これらは直鎖状でも分岐状でもよく、無置換のものが好ましいが、置換基を有していてもよい。具体的には、デシル基、ドデシル基、トリデシル基、テトラデシル基、ヘキサデシル基、オクタデシル基、トリデセニル基、トリデセニル基、ヘキサデセニル基、オクタデセニル基、トリデセニル基、ヘキサデセニル基、オクタデセニル基、

リノレル基等が挙げられる。

【0062】a¹およびa¹は、互いに同じでも異なっていてもよく、好ましくは水素原子、ハロゲン原子(例えば、塩素原子、臭素原子等)、シアノ基、炭素数1~3のアルキル基(例えば、メチル基、エチル基、プロピル基等)、-COO-Z¹または-CH,COO-Z¹(Z¹は、置換されていてもよい炭素数22以下の炭化水素基(例えば、アルキル基、アルケニル基、アラルキル基、脂環式基、アリール基等)を表す〕を表す。

【0063】21は、具体的には、炭素数1~22の置 換されてもよいアルキル基(例えば、メチル基、エチル 基、プロピル基、ブチル基、ヘプチル基、ヘキシル基、 オクチル基、ノニル基、デシル基、ドデシル基、トリデ シル基、テトラデシル基、ヘキサデシル基、オクタデシ ル基、エイコサニル基、ドコサニル基、2-クロロエチ ル基、2-プロモエチル基、2-メトキシカルボニルエ チル基、2-メトキシエチル基等)、炭素数4~18の 置換されもよいアルケニル基(例えば、2-メチル-1 - プロペニル基、2 - ブテニル基、2 - ペンテニル基、 3-メチル-2-ベンテニル基、1-ベンチニル基、1 -ヘキセニル基、2-ヘキセニル基、4-メチル-2-ヘキセニル基、デセニル基、ドデセニル基、トリデセニ ル基、ヘキサデセニル基、オクタデセニル基、リノレル 基等)、炭素数7~12の置換されてもよいアラルキル 基(例えば、ベンジル基、フェネチル基、3-フェニル プロピル基、ナフチルメチル基、2-ナフチルエチル 基、クロロベンジル基、プロモベンジル基、メチルベン ジル基、エチルベンジル基、メトキシベンジル基、ジメ チルベンジル基、ジメトキシベンジル基等)、炭素数5 ~8の置換されてもよい脂環式基(例えば、シクロヘキ シル基、2-シクロヘキシルエチル基、2-シクロペン チルエチル基等)、および炭素数6~12の置換されて もよい芳香族基(例えば、フェニル基、ナフチル基、ト リル基、プロビルフェニル基、ブチルフェニル基、オク チルフェニル基,メトキシフェニル基、クロロフェニル 基、ブロモフェニル基、アセチルフェニル基、メトキシ カルボニルフェニル基、エトキシカルボニルフェニル 基、プロピオアミドフェニル基等が挙げられる。

【0064】分散ポリマー(PS)において一般式 0(I)で示される繰り返し単位とともに、他の繰り返し単位を共重合成分として含有してもよい。他の共重合成分としては、一般式(I)の繰り返し単位に相当する単量体と共重合可能な単量体よりなるものであればいずれの化合物でもよい。分散ポリマー(PS)における一般式(I)で示される重合体成分の存在割合は、好ましくは50重量%以上である。

【0065】 これらの分散ポリマー(PS)の具体例としては、特願平9-16967号、同9-19696 50号、同9-21014号、同9-21011号、同921017号、特公平6-40229号等の明細書中に記載のもの等が挙げられる。しかし、これらに限定されるものではない。分散ポリマー(PS)は、前記の樹脂(P)粒子を乳化物(ラテックス)等として製造するときには重合に際し予め添加しておくことが好ましい。分散ポリマー(PS)を用いるときの添加量はインク全体に対し0.05~4 wt%程度とする。

【0066】本発明の油性インク中の分散樹脂粒子および着色粒子(あるいは色材粒子)は、好ましくは正荷電または負荷電の検電性粒子である。これら粒子に検電性 10を付与するには、湿式静電写真用現像剤の技術を適宜利用することで達成可能である。具体的には、前記の「最近の電子写真現像システムとトナー材料の開発・実用化」139~148頁、電子写真学会編「電子写真技術の基礎と応用」497~505頁(コロナ社、1988年刊)、原崎勇次「電子写真」16(No.2)、44頁(1977年)等に記載の検電材料および他の添加剤を用いることで行なわれる。

【0067】具体的には、例えば、英国特許第8934 29号、同第934038号、米国特許第112239 20 7号、同第3900412号、同第4606989号、 特開昭60-179751号、同60-185963 号、特開平2-13965号等に記載されている。

【0068】上述のような荷電調節剤は、担体液体である分散媒1000重量部に対して0.001~1.0重量部が好ましい。更に所望により各種添加剤を加えてもよく、それら添加物の総量は、油性インクの電気抵抗によってその上限が規制される。即ち、分散粒子を除去した状態のインクの電気抵抗が10°Ω・cmより低くなると良質の連続階調像が得られ難くなるので、各添加物の添加量を、この限度内でコントロールすることが必要である。

【0069】次に、前記した平板印刷原版(以下「マスター」とも称する)上に画像を形成する方法を説明する。このような方法を実施する装置系としては例えば図1に示すものがある。図1に示す装置系は油性インクを使用するインクジェット記録装置1を有するものである。

【0070】図1のように、まず、マスター2を形成すべき画像(図形や文章)のパターン情報を、コンピユー 40 タ3のような情報供給源から、バス4のような伝達手段を通し、油性インクを使用するインクジェット記録装置 1 に供給する。記録装置1のインクジェット記録用へッド10は、その内部に油性インクを貯え、記録装置1内にマスター2が通過すると、前記情報に従い、インクの微小な液滴をマスター2に吹き付ける。これにより、マスター2に前記パターンでインクが付着する。こうしてマスター2に画像を形成し終え、製版マスター(製版印刷原版)を得る。

【0071】図1の装置系におけるようなインクジェッ 50

ト記録装置の構成例を図2および図3に示す。図2および図3では図1と共通する部材は共通の符号を用いて示している。図2はこのようなインクジェット記録装置の要部を示す概略構成図であり、図3はヘッドの部分断面図である。インクジェット記録装置に備えられているヘッド10は、図2、図3に示されるように、上部ユニット101と下部ユニット102とで挟まれたスリットを有し、その先端は吐出スリット10aとなっており、スリット内には吐出電極10bが配置され、スリット内には吐出電極10bが配置され、スリット内には吐出電極10bが配置され、スリット内には吐出電極10bが配置され、スリット内には吐出電極10bが配置され、スリット内には吐出電極10bが配置され、スリット内には吐出電極10bが配置され、スリット内には吐出である。

【0072】ヘッド10では、画像のパターン情報のデジタル信号に従って、吐出電極10bに電圧が印加される。図2に示されるように、吐出電極10bに対向する形で対向電極10cが設置されており、対向電極10c上にはマスター2が設けられている。電圧の印加により、吐出電極10bと、対向電極10cとの間には回路が形成され、ヘッド10の吐出スリット10aから油性インク11が吐出され対向電極10cに設けられたマスター2上に画像が形成される。

【0073】吐出電極10bの幅は、高画質の画像形成、例えば印字を行うためにその先端はできるだけ狭いことが好ましい。例えば油性インクを図3のヘッド10に満たし、先端が20μm幅の吐出電極10bを用い、吐出電極10bと対向電極10cの間隔を1.5mmとして、この電極間に3KVの電圧を0.1ミリ秒印加することで40μmのドットの印字をマスター2上に形成することができる。

【0074】以上のようにして得られた製版原版を、紫外線光にて、全面光照射し、非画像部のみを選択的に親水性の表面状態に変換する。画像部は、着色インク画像であり、紫外線光不透過性のため、親油性が保持される。用いる紫外線光の光源としては、300~450nmの波長を有しているランプであればいずれでもよい。好ましくは350~420nmの波長が有効に利用されるものが挙げられる。

【0075】例えば、水銀ランプ、メタルハライドランプ、キセノンランプ等が挙げられる。 光照射は、照射部分の表面の水との接触角が5度以下好ましくは0度に変化する条件であれば、任意に選ばれる。例えば30秒間~5分間の照射時間が好ましい。以上により、オフセット印刷により、地汚れしない鮮明な印刷画像を有する印刷物を可能とする印刷版が作成できる。なお、本発明の平版印刷原版における画像形成方法としては、インクジェット記録方式に限定されず、電子写真記録方式、感熱記録方式等公知の方法を適用することができる。

[0076]

【実施例】以下に実施例を示して、本発明を詳細に説明するが、本発明の内容がこれらに限定されるものではない。まず、インク用樹脂粒子(PL)の製造例について示す。

19

【0077】樹脂粒子 (PL-1) の製造 1:樹脂粒子: PL-1

下記構造の分散安定用樹脂(PS-1)7g、酢酸ビニル100g およびアイソパーH321gの混合溶液を窒素気流下撹拌しながら温度75℃に加温した。重合開始剤として2、2′-アゾビス(イソパレロニトリル)(略称A. I. V. N)1.5gを加え3時間反応した。更に、この開始剤1.0gを加え、3時間反応した。更に、この開始剤1.0gを加え、3時間反応した後、温度を100℃に上げ2時間撹拌し未反応の酢酸ビ\*

$$CH_3$$
  $CH_3$   $CH_2$   $CH_2$   $CH_2$   $CH_3$   $COO(CH_2)_2OCO(CH_2)_2COOCH_2CH = CH_2$ 

# Mw4×10<sup>4</sup> (重量組成比)

【0079】上記白色分散物の一部を、遠心分離機(回転数1×10°r.p.m、回転時間60分)にかけて、沈降した樹脂粒子分を、捕集・乾燥した。樹脂粒子分の重量平均分子量(Mw:ポリスチレン換算GPC値)は2×10°、ガラス転移点(Tg)は38°Cであった。 【0080】樹脂粒子(PL-2)の製造:樹脂粒子:

【0080】樹脂粒子(PL-2)の製造;樹脂粒子: PL-2

〔分散安定用樹脂(PS-2)の製造〕オクタデシルメ タクリレート100g、ジビニルベンゼン0、6gおよ びトルエン200gの混合溶液を窒素気流下撹拌しなが ら温度85℃に加温した。2,2′-アゾビス(イソブ チロニトリル) (略称A. I. B. N. )を4. Og加 え4時間反応した。更にA. I. B. N. を1. 0g加 えて2時間反応し、更にA. I. B. N. を0. 5g加 30 えて2時間反応した。冷却後、メタノール1.5リット ル中にこの混合溶液を再沈し、粉末を濾集後、乾燥し て、白色粉末88gを得た。得られた重合体の重量平均 分子量 (Mwと略称する) は3.8×10 であった。 - 【0.081】 〔樹脂粒子の製造〕上記分散安定用樹脂P S-2を12gとアイソパーHを177gの混合溶液を 窒素気流下撹拌しながら温度70℃に加温した。メチル メタクリレート30g、メチルアクリレート70g、ア イソパーG200gおよびA. I. V. N. を1. 0g の混合液を2時間で滴下し、そのまま2時間撹拌した。 更に、A. I. V. N. をO. 5g加えて温度を85℃ に加温し、3時間撹拌した。冷却後200メッシュのナ イロン布を通し、得られた白色分散物は重合率100% で平均粒径0.38μmのラテックスであった。粒径は CAPA-500 (堀場製作所(株)製)で測定した。 樹脂粒子のMwは3×10'、Tgは28℃であった。 【0082】樹脂粒子(PL-3)の製造:樹脂粒子P

[分散安定用樹脂(PS-3)の製造]オクタデシルメタクリレート60g、トリデシルアクリレート40g、

\* ニルを留去した。冷却後200メッシュのナイロン布を通し、得られた白色分散物は重合率93%で平均粒径 0.42μmの単分散性良好なラテックスであった。粒 径はCAPA-500(堀場製作所(株)製)で測定した。 分散安定用樹脂(PS-1)

20

分散安定用樹脂(PS-1) 【0078】 【化2】

チオグリコール酸3g、ジビニルベンゼン5.0gおよ びトルエン200gの混合溶液を窒素気流下撹拌しなが ら温度85℃に加温した。1,1′-アゾビス(シクロ 20 ヘキサン-1-カルボニトリル) (略称A.C.H. N.)を0.8g加え4時間反応した。さらにA.C. H. N. を 0. 4 g 加えて 2 時間反応し、さらにまた A. C. H. N. をO. 2g加えて2時間反応した。冷 却後、2-ヒドロキシエチルメタクリレート15gを加 えて温度を25℃に設定した。この溶液に、撹拌下に、 ジシクロヘキシルカルボジイミド(略称D.C.C.) 16g(4-(N, N-ジェチルアミノ) ピリジン0.2gおよび塩化メチレン40gの混合溶液を1時間で滴 下した。さらにこのまま3時間反応し、反応を完結させ た。次に、この反応混合物に80%ギ酸を10g加え1 時間撹拌した後、不溶物を濾別し、濾液をメタノール 2. 5リットル中に再沈した。沈澱物を濾集後、再びト ルエン200gに溶解し、不溶分を濾別した後、濾液を メタノール1リットル中に再沈した。沈澱物を濾集し、 乾燥した。得られた重合体の収量は70gでMwは4. 5×10'であった。

【0083】〔樹脂粒子の製造〕上記分散安定用樹脂PS-3を8gとアイソパーHを136gの混合溶液を窒素気流下撹拌しながら温度60℃に加温した。メチルメタクリレート50g、エチルアクリレート50g、アイソパーGを200gおよびA. l. V. N. を1.0gの混合溶液を2時間で滴下し、そのまま2時間撹拌した。更に、A. I. V. N. を0.5g加えて室温を80℃に加温して3時間撹拌した。冷却後200メッシュのナイロン布を通し、得られた白色分散物は重合率100%で平均粒径0.40μmのラテックスであった。樹脂粒子のMwは $3\times10^{\circ}$ 、Tgは30℃であった。【0084】樹脂粒子(PL-4)の製造4:樹脂粒子 PL-4

0 下記構造の分散安定用樹脂(PS-4)8g、酢酸ビニ

ル95g、クロトン酸5gおよびアイソバーH324g の混合溶液を窒素気流下撹拌しながら温度70℃に加温 した。重合開始剤として、A. I. V. N. 1. 5gを 加え、3時間反応した。次に、開始剤A. I. B. N. 0. 8gを加え、温度を80℃に上げて、3時間反応 し、更に、A. I. B. N. 0. 5を加え3時間反応した。冷却後200メッシュのナイロン布を通し、得られ\* \* た白色分散物は重合率98%で平均粒径0.47μmの 単分散性良好なラテックスであった。 樹脂粒子のMwは 8×10<sup>4</sup>、Tgは40<sup>®</sup>であった。

22

分散安定用樹脂 (PS-4)

[0085] [化3]

$$\begin{array}{c|c} \text{CH}_{3} & \text{CH}_{3} \\ \text{CH}_{2} = \text{CH} - \text{OOC}(\text{CH}_{2})_{2} \\ \text{CN} & \text{CH}_{2} - \text{CH}_{3} \\ \text{COO}(\text{CH}_{2})_{2} \\ \text{COOC}(\text{CH}_{2})_{2} \\ \text{COOC}(\text{CH}_{2})_{2} \\ \text{COOC}(\text{CH}_{2})_{2} \\ \text{COOC}_{12} \\ \text{Has} \\ \text{COOC}_{12} \\ \text{Has} \end{array}$$

Mw4×10<sup>4</sup> (重量比)

## 【0086】実施例1

<平版印刷用原版の作成>下記内容の組成物を、ガラス ビーズとともに、ペイントシェーカー(東洋精機(株)※ ※製)に入れ、60分間分散した後、ガラスビーズを濾別 し、分散物を得た。

光触媒酸化チタンゾル40%溶液:酸化チタンスラリー 100g STS-21(石原産業(株)製) アルミナゾル520 20%液(日産化学工業(株)製) 48g ポリビニルアルコール:PVA-117の10%水溶液 100g (クラレ(株)製) メラミンホルムアルデヒド樹脂の80%水溶液 1.1g

塩化アンモニウムの10%水溶液

版サンブルの画像受理層直下に設けられたアンダー層と対向電極を、銀ペーストを用いて電気的に接続した。製版された版を、版面温度70℃/10秒間となる様に調整しリコーフューザー(リコー(株)製)でインク画像

1. 0 g

<sub>走しりコープ</sub> を定着した。

【0087】軽印刷用電子写真式平版印刷原版として用いられているELP-1型マスター(富士写真フイルム(株)製商品名)の支持体(アンダー片側のベック平滑度:500(秒/10cc))を用い、この上に上記組成物をワイヤーバーを用いて塗布し、130℃で30分間乾燥して、塗布量5g/㎡の画像受理層を形成し平版印刷用原版とした。平版印刷用原版をベック平滑度試験機(熊谷理工(株)製)を用い、空気容量10ccの条件にてその平滑度(秒/10cc)を測定した所、800(秒/10cc)であった。又、平版印刷用原版の表面に、蒸40留水2μ1を乗せ、30秒後の表面接触角(度)を、表面接触計(CA-D、協和界面科学(株)製商品名)を用いて測定し、70度であった。

間接限計(CA-D、協和界面科字(株)製商品名)を用いて測定し、70度であった。
【0088】以上のように作成した平版印刷用原版のサンプルを用いて、パソコン出力を描画できるグラフテック社製サーボ・プロターDA8400を改造し、ペン・プロッター部に図2に示したインク吐出ヘッドを装着し、1.5mmの間隔をおいた対向電極上に設置された平版印刷用原版に下記内容の油性インク(IK-1)を用

【0089】<油性インク(IK-1)>ドデシルメタクリレート/アクリル酸共重合体(共重合比:95/5重量比)を10g、ニグロシン10gおよびシェルゾール71の30gをガラスピーズとともにペイントシェーカー(東京精機(株)製)に入れ、4時間分散し、ニグロシンの微少な分散物を得た。インク用樹脂粒子の製造例1の樹脂粒子(PL-1)20g(固体分量として)、上記ニグロシン分散物を7.5gおよびオクタデセンー半マレイン酸オクタデシルアミド共重合体0.08gをアイソバーGの1リットルに希釈することにより黒色油性インクを作成した。

プロッター部に図2に示したインク吐出ヘッドを装着 【0090】得られた製版物の描画画像を光学顕微鏡にし、1.5mmの間隔をおいた対向電極上に設置された平 より、200倍の倍率で観察して評価した。細線・細文版印刷用原版に下記内容の油性インク(IK-1)を用 字等の滲みや欠落のない鮮明な画像であった。次に、といて印字を行ない製版した。製版に際しては、印刷用原 50 の製版原版に、100W高圧水銀ランプで、光源から2

0 cmの距離で3分間光照射を行なった。得られた版の非 画像部及び画像部(ベタ画像部分)の表面濡れ性を水と の接触角で測定した。非画像部の表面は、0度に変化 し、又画像部の表面は90度であった。

【0091】次に、上記の様にして作成した印刷版を、 印刷機として、オリバー94型((株)桜井製作所製) を用い、湿し水として、SLM-ОD (三菱製紙(株) 製)を蒸留水で100倍に希釈した溶液を、湿し水受け 皿部に入れ、オフセット印刷用墨インキを用い、印刷紙 に製版物を通して印刷を行なった。印刷10枚目の印刷 10 物の印刷画像を20倍のルーベを用いて目視評価した 所、非画像部の印刷インク付着による地汚れは見られ \*

\* ず、又ベタ画像部の均一性は良好であった。更に200 倍の光学顕微鏡観察で、細線・細文字の細り・欠落等は 認められず、良好な画質であった。これと同等の印刷画 質の印刷物が3千枚以上得られた。

【0092】実施例2~6及び比較例A~B

〔耐水性支持体の作成〕基体として秤量100g/m²の上 質紙を用い、基体の一方の面に下記組成のバック層用塗 料をワイヤーバーを用いて塗布して、乾燥塗布量12q/ **ずのバック層を設けた後、バック層の平滑度が50(秒** /10cc)程度になるようにカレンダー処理を行った。 [0093]

(バックコート層用塗料)

·カオリン(50%水分散液)

200部

・ポリビニルアルコール水溶液 (10%)

60部

·SBR ラテックス (固形分50%、Tg0℃)

100部

・メラミン樹脂(固形分80%、スミレッツレジンSR-613)

5部

【0094】次いで、基体の他方の面に下記組成のアン ダー層用塗料A~G(表1に詳細を示した)をワイヤー バーを用いて塗布し、乾燥塗布量10g/m²のアンダー層 20 01~No.07とした。 を設けた後、アンダー層の平滑度は1500(秒/10 cc) 程度になるようにカレンダー処理を行った。このよ※

※ うにして得られた耐水性支持体 7 種を、表 1 に示すよう に塗布量A~Gに対応して、各々支持体サンプルNo.

[0095]

【表1】

			表一 1			
		組		成		
処方	カーボン	クレー	SBR	メラミン	支持体サンプル	
-	プラック		ラテックス		No.	
A	0	60	36	4	01	
В	3	57	36	. 4	02	
$\mathbf{C}$	5.4	54.6	36	4	03	
D	7.2	52.8	36	4	04	
E	9	51	36	4	05	
F	15	45	36	4	06	
G	30	30	36	4	07	

表中の数字は、各成分についての固形分量を重量%で示した。

【0096】<アンダー層用塗布>

- ・カーボンブラック(30%水分散液)
- ・クレー(50%水分散液)
- ·SBRラテックス (固形分50%、Tg25℃)
- ・メラミン樹脂(固形分80%、スミレッツレジンSR -613)
- 【0097】上記の各成分を上記表1に示す組成で混合 し、全体の固形分濃度が25%となるように水を加えて アンダー層用塗料A~Gの塗布液とした。
- 1)アンダー層の固有電気抵抗値

アンダー層の固有電気抵抗値の測定は、以下のようにし 40 て行った。アンダー層用塗料A~Gを、充分に脱脂洗浄 したステンレス板上に各々塗布し、乾燥塗布量10 q/m² の塗膜とした。得られた7種のサンプルについて、その 固有電気抵抗値をJIS K-6911に基づきガード 電極を設けた3端子法で測定した。結果は表2中に示し

[0098]

【表2】

30 2		
	特性	
アンダー層処方	固有電気抵抗値 (Ω cm)	
. <b>A</b>	$2 \times 10^{12}$	
В	1 × 10 <sup>11</sup>	
${f C}$	$4  imes 10^9$	
D	$1 \times 10^8$	
E	$7 \times 10^4$	
F	$5 \times 10^3$	
G	$4  imes 10^3$	

【0099】〔平版印刷用原版の作成〕次いで支持体サ ンプルNo. 01~No. 07上に、下記組成の分散液 を乾燥後塗布量として5 g/m²となるように画像受理層を 設けてそれぞれ平版印刷用原版を作成した。各原版の表 面の平滑度は、700~800 (秒/10cc)の範囲に\*

\*あり、水との接触角は50度であった。

【0100】<画像受理層塗布物>下記内容の組成物 を、ガラスピーズとともに、ペイントシェーカー (東洋 精機(株)製)に入れ、10分間分散した後、ガラスビ ーズを濾別して、分散物を得た。

ゼラチンの10%水溶液	180g
光触媒チタン粉体:ST-01(石原産業(株)製)	45 g
コロイダルシリカ20%液:スノーテックC	25 g
(日産化学工業(株)製)	
フッ化アルキルエステルFC-430(3M社製)	0.25g
硬化剤 ·	1.2g
CH, =CHSO, CH, CONH(CH, ), NHCOCH, SO, CH=CH,	
•	

100g

【0101】以上のように作成した平版印刷用原版のサ ンプルNo. 2~No. 8を用いて、実施例1と同様に った。製版に際しては、印刷用原版サンプルNo. 2~ No. 8の画像受理層直下に設けられたアンダー層と対 向電極を、銀ペーストを用いて電気的に接続した。続け て、実施例1と同様にして、紫外線光照射を、20cmの 距離で2.5分間照射の条件で行なった。各版とも非画 像部と画像部の水との接触角は、各々、0度及び90度 であった。 Ж

※【0102】次に、上記のようにして作成した印刷版を 全自動印刷機 (AM-2850、エーエム社 (株) 製商 して、油性インクIK-1を用いて製版および定着を行 30 品名)を用いて、湿し水として、SLM-ODを蒸留水 で50倍に希釈した溶液を、湿し水受け皿に入れ、オフ セット印刷機用墨インキを用い、印刷機に製版物を通じ て印刷を行なった。このようにして得られた製版物の描 画画像の画質を以下のようにして評価した。結果を表3 に示す。

> [0103] 【表3】

		袭一	3		
	支持体サンプル		注)1	注)2	注)3
	No.	製版画質	印刷画質	耐刷枚数	,
実施例2	No.03	0	0	1500	
実施例3	No.04	0	<b>©</b>	3000	
実施例4	No.05	0	<b>©</b>	3000	
実施例5	No.06	0	<b>©</b>	3000	
実施例 6	No.07	0	0	3000	
比較例 A	No.01	×	×	50	
比较例 B	No.02	×	×	100	

【0104】1)製版画質

倍の倍率で観察して評価した。表中には、◎、○、×で 表示する。

27

0 描画画像に全く問題がなく、細線や細文字も非常に良好

0 描画画像に問題がなく、細線や細文字も良好

細線や細文字に欠落や滲みがあり、不良

【0105】2)印刷画像

得られた印刷物の画像を上記製版画質と同様の方法で評 価したところ、印刷画質も製版画質と全く同じ結果であ った。

Х

#### 3) 耐刷性

印刷物の地汚れもしくは画像の欠落が目視で判別できる までの印刷枚数を調べた。

【0106】表2の固有電気抵抗値を参考にして、表3 の結果について考察する。本発明の実施例2~6は、ア ンダー層の固有電気抵抗値が10°~10°Ω·cmと小さ い支持体から成り、画像に全く問題がなく、細線や細文 字も良好である。耐刷性も高い。他方固有電気抵抗値が\* \*10<sup>11</sup>~10<sup>11</sup>Ω·cmと大きい比較例AとBの原版は、 画像が欠けたり、滲んだりする。また滲みの結果として 描画画像の樹脂層が薄くなるために耐刷性が低い。すな わち、画像受理層直下の支持体アンダー層の導電性が高 いほど、製版画質および印刷画質が良好となることを示 している。

28

#### 【0107】実施例7

<平版印刷用原版の作成>下記内容の組成物を、ガラス ビーズとともに、ペイントシェーカー(東洋精機(株) 製)に入れ、5分間分散した後、ガラスビーズを濾別 し、分散物を得た。

光触媒酸化チタンゾル30%液:STS-OZ	150g
(石原産業(株)製)	
コロイダルシリカ:スノーテックC	2 5 g
自己架橋型アクリレートラテックス40%液	20 g
Nipol LX855 (ダイセル化学工業 (株) 製)	

【0108】実施例6で用いた耐水性支持体を用い、こ の上に上記組成物をワイヤーバーを用いて塗布し、13 0℃で60分間乾燥して、塗布量4g/m³の画像受理層を 形成し、平版印刷用原版を得た。表面層のベック平滑度 は、850 (秒/10cc)、水との接触角は75度であ った。この印刷原版と下記内容の油性インク(1K-2) とを用いて、実施例1と同様にして、製版・定着・ 紫外線照射処理をして印刷版とし、オフセット印刷を行

【0109】<油性インク(IK-2)の作成>ドデシ ルメタクリレート/メタクリル酸共重合体(共重合比: 95/5重量比を10g、アルカリブルー10gおよび アイソパーH30gをガラスビーズとともにペイントシ ェーカー (東洋精機(株)製)に入れ、4時間分散し、※

光触媒酸化チタン粉末: ST-21

アクリル樹脂:ダイヤナールLR-689 40%溶液

50g

40g

(三菱レイヨン(株)製) 下記内容のアクリル酸樹脂粒子分散物

5 g

(固形分量として)

210g

散樹脂粒子の平均粒径は0.13μmで単分散性の良好 なものであった(粒径測定: САРА-500 (堀場製

【0113】この分散物を、実施例3のサンプルNo. 4で用いたと同様の耐水性支持体上に塗布量5 g/m²とな るように、ワイヤーバーで塗布し乾燥して平版印刷用原 版を得た。得られた画像受理層の表面ベック平滑度は6 50 (秒/10cc)、表面の水との接触角は85度であ

#### メチルイソブチルケトン

【0112】(アクリル酸樹脂粒子)アクリル酸8g、 AA-6 (東亜合成化学(株)製商品名:メチルメタク リレートのマクロモノマー〕3g、エチレングリコール ジメタクリレート2g、3-メルカプトプロピオン酸メ チル0.3gおよびメチルエチルケトン55gの混合溶 液を、窒素気流下に温度60℃に加温した。これに2. 2′-アゾビス(イソバレロニトリル)0.2gを加え 3時間反応させ、さらに前記開始剤0.1gを加えて4 時間反応した。得られた分散物は、反応率98%で、分 50 った。この印刷原版を、油性インク(IK-1)の代わ

93g※アルカリブルーの微小な分散物を得た。樹脂粒子の製造 例2の樹脂粒子(PL-2)45g(固形分量とし

て)、上記アルカリブルー分散物を18g、およびオク チルビニルエーテルー半マレイン酸オクタデシルアミド 共重合体0.16gをアイソバーGの1リットルに希釈 することにより青色油性インクを作成した。

【0110】得られた印刷物は、実施例1の印刷版と同 様に、非画像部の汚れのない鮮明な画質のものであり、

<平版印刷用原版の作成>下記内容の組成物を、ホモジ

ナイザー分散機(日本精機(株)製)に入れ、回転数1

万r.p.m.で30分間分散して分散物を得た。

耐刷性3千枚以上と良好なものであった。 【0111】実施例8

作所製商品名))。

りに、下記内容の油性インク(IK-3)を用いた他は 実施例1と同様にして、製版・定着を行った。

29

【0114】<油性インクIK-3>ラテックス粒子の 製造例4で得られた白色分散物(PL-4)300gお よびビクトリアブルーB5gの混合物を、温度100℃、 に加温し、4時間加熱撹拌した。室温に冷却後、200 メッシュのナイロン布を通し、残存した染料を除去する ことで、平均粒径0. 47μmの黒色の樹脂分散物を得 た。上記黒色の樹脂分散物260g、ナフテン酸ジルコ ニウム0.07g、FOC-1600(日産化学(株) 製、ヘキサデシルアルコール)20gをシェルゾール7 1の1リットルに希釈することにより、青色油性インク を作成した。次にこの製版原版の全面に150Wキセノ\*

> 光触媒酸化チタンST-01 ポリプロピレンオキサイド変性でんぷん PENON HV-2(日澱化学(株)製) アルミナゾル520 グリオキザール40%溶液 水

【0117】この分散物を、脱脂処理をした厚み150 μmのアルミ版上にワイヤーバーを用いて塗布し、11 0℃で20分間加熱した。塗布量3g/m²の画像受理層を 形成し、平版印刷版を作成した。得られた画像受理層の 表面のベック平滑度は900(秒/10cc)、表面の水 との接触角は45度であった。との印刷用原版と下記内 容の油性インク(IK-4)を用いて、実施例1と同様 にして、製版〜光照射し、印刷版としオフセット印刷を 行なった。

【0118】 <油性インク(IK-4)>樹脂粒子の製 造例3で得られた白色分散物(PL-3)500gおよ びスミカロンブラック7.5gの混合物を温度100℃ に加温し、6時間加熱撹拌した。室温に冷却後200メ ッシュのナイロン布を通し、残存した染料を除去すると とで、平均粒径0.40 µ mの黒色の樹脂分散物を得 た。得られた各印刷物は、実施例1の印刷版と同様に、 いずれの版も非画像部の汚れのない鮮明な画質のもので あり、耐刷性1万枚以上と良好なものであった。

# 【0119】実施例10

実施例8において、耐水性支持体としてコロナ処理をし た厚み100μmのPETフィルムを用いた他は、実施 40 例8と全く同様にして、平版印刷用原版を作成し、製版 から印刷も同様にして行なった。得られた印刷物は、実 施例8の印刷版と同様に、非画像部の汚れのない鮮明な 画質のものであり、耐刷性1万枚以上と良好なものであ った。

#### [0120]

【発明の効果】本発明の平版印刷用原版は、表面の水と の接触角が20度以上でかつ紫外線光照射後の該接触角 \*ンランプを用い、光源が10cmの距離から光照射を5分 間行った。

30

【0115】非画像部表面の水との接触角は0度、画像 部表面のそれは95度であった。この印刷版を、実施例 1と同様にして、オフセット印刷を行った。得られた印 刷物は、実施例1の印刷版と同様に、非画像部の汚れの 無い鮮明な画質のものであり、耐刷性3千枚以上と良好 なものであった。

#### 【0116】実施例9

<平版印刷用原版の作成>下記内容の組成物を、ガラス ビーズとともに、ペイントシェーカー(東洋精機(株) 製)に入れ、20分間分散した後、ガラスビーズを濾別 し、分散物を得た。

> 45 g 18g 24 g 5 g 258g

20 が10度以下となる、アナターゼ型酸化チタン粒子及び 結着樹脂を含有する画像受理層を有することにより、紫 外線光照射による乾式の不感脂化処理で、地汚れがなく 鮮明な画質の印刷物を多数枚印刷可能となる平版印刷版 とすることができる。また、本発明の平版印刷版の作成 方法は、上記平版印刷用原版にインクジェット記録方式 等を用いた、簡易な画像形成と紫外線光照射による乾式 の不感脂化処理が可能となり、かつ耐刷性に優れ、地汚 れがなく、画像の欠落・歪み・滲み等のない鮮明な画像 の印刷物を多数枚印刷可能とする平版印刷版を得ること 30 ができる。

# 【図面の簡単な説明】

【図1】本発明に用いる装置系の一例を示す概略構成図 である。

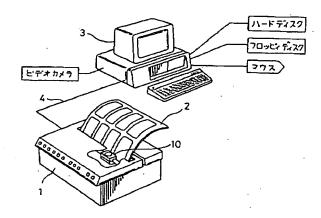
【図2】本発明に用いるインクジェット記録装置の要部 を示す概略構成図である。

【図3】本発明に用いるインクジェット記録装置のヘッ ドの部分断面図である。

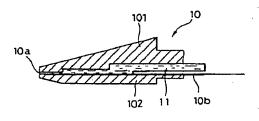
# 【符号の説明】

- インクジェット記録装置 1
- 2 マスター
  - コンピューター
  - バス
  - 10 ヘッド
  - 10a 吐出スリット
  - 10 c 対向電極
  - 1 1 油性インク
  - 101 上部ユニット
  - 102 下部ユニット

[図1]



【図3】



【図2】

